

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-067453**

(43)Date of publication of application : **11.03.1994**

(51)Int.Cl.

G03G 9/083

G03G 9/087

(21)Application number : **03-311799**

(71)Applicant : **TODA KOGYO CORP**

(22)Date of filing : **30.10.1991**

(72)Inventor : **MISAWA HIROMITSU
FUJIOKA KAZUO
KURITA EIICHI
FUJII YASUHIKO
OKANO YOJI**

(54) MAGNETIC PARTICLE POWDER FOR MAGNETIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve dispersibility by using a specified granular magnetic particle powder essentially comprising iron, and a low mol.wt. binder resin having specified weight average mol.wt.

CONSTITUTION: A granular magnetic particle powder essentially comprising iron and having $\leq 24\text{ml}/100\text{g}$ oil absorption and >56 compression ratio is mixed with a low mol.wt. binder resin having <150000 weight average mol.wt. The granular magnetic particle powder is obtd., for example, by effecting the reaction with iron (II) salt soln. and alkali soln., introducing oxygen-contg. gas into the obtd. suspension liquid containing Fe-contg. precipitate such as Fe(OH)_2 or FeCO_3 , further oxidizing the obtd. particles, and treating the particles with a jet mill. Since the granular magnetic particle powder has small oil absorption, it has good mixing property with the binder resin. Moreover, even when the viscosity of the mixture of the powder with the binder resin is low because of the large compression ratio, a compacted body can be enough pulverized by mechanically shearing, so that excellent dispersibility is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **12.02.1998**

[Date of sending the examiner's decision of rejection] **14.03.2000**

[Kind of final disposal of application other

han the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number] 3148311

Date of registration] 12.01.2001

Number of appeal against examiner's
decision of rejection] 2000-05199

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection] 13.04.2000

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-67453

(43)公開日 平成6年(1994)3月11日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/083
9/087

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08 3 0 1
3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-311799

(22)出願日 平成3年(1991)10月30日

(71)出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72)発明者 三澤 浩光
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内

(72)発明者 藤岡 和夫
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内

(72)発明者 栗田 栄一
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁性トナー用磁性粒子粉末

(57)【要約】

【目的】 重量平均分子量150000以下の低分子量結合剤樹脂に混合すると優れた分散性を発揮する鉄を主成分とする磁性トナー用粒状磁性粒子粉末を提供する。

【構成】 吸油量24ml/100g以下であって、圧縮度56以上を有する鉄を主成分とする粒状磁性粒子粉末からなる磁性トナー用磁性粒子粉末である。

(2)

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸油量 $24\text{m}l/100\text{g}$ 以下であつて、圧縮度56以上を有する鉄を主成分とする粒状磁性粒子粉末からなる重量平均分子量150000以下の低分子量結合剤樹脂を使用した磁性トナー用磁性粒子粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、磁性トナー用磁性粒子粉末、詳しくは、低分子量、殊に、重量平均分子量が150000以下の低分子量結合剤樹脂に混合すると、優れた分散性を発揮することができる鉄を主成分とする粒状磁性粒子粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、静電潜像現像法の一つとして、キャリアを使用せずに樹脂中にマグネタイト粒子粉末等の磁性粒子粉末を混合分散させた複合体粒子を現像剤として用いる所謂一成分系磁性トナーによる現像法が広く知られ、汎用されている。近時、複写機器の高速度化、高画質化、連続化、省エネルギー化等の高性能化に伴つて、現像剤である磁性トナーの特性向上が強く要求されており、その為には、結合剤樹脂との混合性が良好である磁性粒子粉末が強く要求される。

【0003】 この事実は、特開昭55-65406号公報の「一般に、このような一成分方式における磁性トナー用の磁性粉には次のような諸特性が要求される。…VII) 樹脂との混合性がよいこと。通常トナーの粒径は数 $10\mu\text{m}$ 以下であり、トナー中の微視的混合度がトナーの特性にとって重要となる。…」なる記載の通りである。

【0004】 一方、磁性トナーの特性向上の為に結合材樹脂の面からも種々の改良、検討が進められている。従来、磁性トナー用に使用される結合剤樹脂としては、スチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族系樹脂、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル系樹脂及びこれらの共重合体樹脂等が用いられており、重量平均分子量で言えば約300000程度の高分子量結合剤樹脂が用いられていた。

【0005】 しかしながら、近時、高画質化の面から、磁性トナーの粒子サイズは小さくなる傾向にあり、サイズの小さい磁性トナーを得る為に粉碎が容易な重量平均分子量150000以下の低分子量樹脂が結合剤に用いられ実用化されている。

【0006】 また、高速度化、省エネルギー化の面から、磁性トナーの用紙への熱定着を出来るだけ低温で迅速に行う為に低分子量の樹脂、換言すれば、低軟化点樹脂を用いることが強く要求されている。この事実は、特開昭55-130547号公報の「熱定着用現像剤は定着温度が低く、かつ保存安定性に優れていることが望ましいが、定着温度を低くするために、低軟化点樹脂を使

用すると…」なる記載の通りである。

【0007】 そこで、重量平均分子量150000以下の低分子量結合剤樹脂に混合すると、優れた分散性を発揮することができる磁性粒子粉末が強く要求されている。

【0008】 従来、磁性トナーの特性の向上の為に、使用する磁性粒子粉末の諸特性を問題にしたものとしては特開昭55-130547号公報、特開昭57-24950号公報、特開平1-182855号公報及び特開平10-280号公報のそれぞれに記載の粒子がある。即ち、特開昭55-130547号公報に記載の粒子は、吸油量が100以下の磁性粒子粉末、特開昭57-24950号公報に記載の粒子は、圧縮率が25~38%である磁性粒子粉末、特開平1-182855号公報に記載の粒子は、カサ密度が $0.45\text{g}/\text{m}^3$ 以上の磁性粒子粉末、特開平2-80号公報に記載の粒子はタップ密度 $1.2\sim 2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 及び吸油量 $5\sim 30\text{ml}/100\text{g}$ を有する磁性粒子粉末に関するものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 重量平均分子量15000以下の低分子量結合剤樹脂に混合すると、優れた分散性を発揮することができる磁性粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、公知の磁性粒子粉末を用いて重量平均分子量15000以下の低分子量結合剤樹脂に混合すると、十分な分散性が得られない。公知の磁性粒子粉末を用いて重量平均分子量約300000程度の高分子量結合剤樹脂に混合すると、磁性粒子粉末の吸油量が小さくなる程分散性が向上する傾向にあることが広く知られているが、公知の磁性粒子粉末を用いて重量平均分子量15000以下の低分子量結合剤樹脂に混合すると、逆に、磁性粒子粉末の吸油量が小さくなる程分散性が低下する傾向にある。

【0010】 そこで、本発明は、重量平均分子量15000以下の低分子量結合剤樹脂に混合すると、優れた分散性を発揮することができる磁性粒子粉末を提供することを技術的課題とする。

【0011】

【課題を解決する為の手段】 前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。即ち、本発明は、吸油量 $24\text{ml}/100\text{g}$ 以下であつて、圧縮度56以上を有する鉄を主成分とする粒状磁性粒子粉末からなる重量平均分子量15000以下の低分子量結合剤樹脂を使用した磁性トナー用磁性粒子粉末である。

【0012】 次に、本発明実施にあたっての諸条件について述べる。本発明における結合剤樹脂は、重量平均分子量15000以下の低分子量の結合剤樹脂であり、具体的には、市販のスチレン・アクリル樹脂ハイマーTB-9000(重量平均分子量: 110000)(三洋化成社(製))等が使用できる。

【0013】 本発明における磁性粒子粉末は、吸油量2

(3)

3

4 ml / 100 g 以下であって圧縮度 56 以上を有する鉄を主成分とする粒状磁性粒子粉末である。吸油量が 2 4 ml / 100 g を越える場合には、結合剤樹脂との混合性が悪く優れた分散性を発揮することができない。圧縮度が 56 未満である場合には、重量平均分子量 15000 以下の低分子量結合剤樹脂との混合時に磁性粒子粉末に含まれる圧密体が解碎されず優れた分散性を発揮することができない。尚、圧縮度とは { (タップ密度 - カサ密度) / タップ密度 } × 100 で表され、この値が小さい程粒子粉末の圧密体が多くなることを意味する。

【0014】鉄を主成分とする粒状磁性粒子粉末としては、マグネタイト粒子粉末、マグヘマイト粒子粉末、これらに Fe 以外の亜鉛、マンガン等の異種元素を含有する粒子粉末並びに亜鉛、マンガン、ニッケルから選ばれた 1 種又は 2 種以上を含むスピネル型フェライト粒子粉末等のいずれでもよく、また、その形状は球状、六面体状、八面体状等の粒状粒子であればよい。

【0015】本発明における吸油量 24 ml / 100 g 以下であって圧縮度 56 以上を有する鉄を主成分とする粒状磁性粒子粉末は、第一鉄塩水溶液とアルカリ水溶液とを反応して得られた $Fe(OH)_2$ や $FeCO_3$ 等の Fe 含有沈殿物又は、必要により、Fe 以外の亜鉛、マンガン等の異種金属を添加して得られる異種金属及び Fe 含有沈殿物を含む懸濁液に酸素含有ガスを通気する、所謂湿式法により得られた粒状マグネタイト粒子粉末又は粒状スピネル型フェライト粒子粉末、これら湿式法で得られた粒子を更に酸化又は酸化・還元して得られる粒子粉末並びに、酸化鉄等の鉄原料と酸化マンガン、酸化亜鉛等の副原料を混合加熱して得られる、所謂、乾式法により得られた粒状スピネル型フェライト粒子粉末のいずれかを被処理粒子粉末とし、当該被処理粒子粉末をジェットミルで処理する方法又は、被処理粒子粉末をホイール型混練機で処理した後に衝撃型粉碎機で処理する方法等により得られる。

【0016】ジェットミルとしては、Jet-O-Mizer、Micronizer、Blaw-Knox、Trost Jet Mill 等の各種がありいずれも使用できるが、具体的には市販のニューマチック・ジェットミル P. J. M-200 (商品名: 日本ニューマチック工業(株) 製) を使用すればよい。ホイール型混練機としては、シンプソンミックスマーラー、マルチミル、ストッツミル、逆流混練機、アイリッヒミル等各種がありいずれも使用できるが、具体的には、市販のサンドミル MP UV-2 (商品名: (株) 松本鋳造鉄工所製)、マルチマル MSF-15A (商品名: 新東工業(株) 製) が使用でき、衝撃型粉碎機としては、具体的には、市販の自由粉碎機 M-4 (商品名: (株) 奈良機械製作所製)、パルペライザー AP-1 SH 型 (商品名: ホソカワミクロン(株) 製)、エックサンプルミル KII-1 (商品名: 不二電機工業(株) 製) 等が

使用できる。

【0017】

【作用】先ず、本発明において最も重要な点は、吸油量 24 ml / 100 g 以下であって圧縮度 56 以上を有する鉄を主成分とする粒状磁性粒子粉末は、重量平均分子量が 15000 以下の低分子量結合剤樹脂に混合すると、優れた分散性を発揮することができるという事実である。

【0018】今、本発明者が行った数多くの実験例から 10 その一部を抽出して説明すれば、以下の通りである。図 1 は、本発明における磁性粒子粉末と公知の磁性トナー用磁性粒子粉末及び特開平 2-80 号公報に記載の磁性粒子粉末の圧縮度と吸油量との関係をプロットしたものである。図 1 中、●印は本発明における磁性粒子粉末であり、○印は、特開平 2-80 号公報に記載の磁性粒子粉末であり、△印、▲印、×印及び□印はそれぞれ磁性トナー用磁性粒子粉末として市販されている BL-200 (商品名: チタン工業(株) 製)、EPT-500 (商品名: 戸田工業(株) 製)、BL-100 (商品名: チタン工業(株) 製)、マピコ-B l a c k (商品名: チタン工業(株) 製) である。

【0019】図 1 から明らかな通り、公知の磁性粒子粉末及び特開平 2-80 号公報に記載の磁性粒子粉末の吸油量及び圧縮度は、本発明に係る粒状磁性粒子粉末のそれらと相違している。

【0020】重量平均分子量 15000 以下の低分子量結合剤樹脂の場合、公知の磁性粒子粉末及び特開平 2-80 号公報に記載の磁性粒子粉末に比べ本発明に係る粒状磁性粒子粉末のほうが優れた分散性を発揮する理由について、本発明者は、以下のように考えている。即ち、前者の磁性粒子粉末は、図 1 に示される通り、結合剤樹脂との混合性を増す為に吸油量を小さくすると圧縮度も小さくなつて粒子粉末中に圧密体が増加する傾向にあり、このように圧密体を含む磁性粒子粉末を重量平均分子量約 30000 程度の高分子量結合剤樹脂に混合すると混合時の粘度が十分高いことによって機械的シェアが大きく働く為圧密体が解碎されるが、重量平均分子量 15000 以下の低分子量結合剤樹脂に混合すると混合時の粘度が低いことによって機械的シェアがほとんどかからない為、圧密体が解碎されないのでそのままの状態で残存する。一方、後者の本発明に係る粒状磁性粒子粉末は吸油量が小さいものであり、しかも、圧密度が大きいことに起因して結合剤樹脂との混合時の粘度が低くても機械的シェアによって圧密体が十分解碎される為結合剤樹脂の重量平均分子量が約 15000 と小さくても優れた分散性を発揮する。

【0021】

【実施例】次に、実施例並びに比較例により、本発明を説明する。尚、以下の実施例並びに比較例における粒子の形状は、透過型電子顕微鏡及び走査型電子顕微鏡によ

4

(4)

5

り観察したものである。磁性粒子粉末の磁気特性は、「振動試料型磁力計 VSM-3S-15」（東英工業（株）製）を用いて外部磁場 10 KOe の下で測定した値である。タップ密度 (g/m³) は、カサ密度測定をした後の磁性粒子粉末 10 g を 20 m³ のメスシリンダー中にロートを用いて静かに充填させ、次いで、25 mm の高さから自然落下させる操作を 600 回繰り返した後に充填している磁性粒子粉末の容量 (m³) をメスシリンダーの目盛から読み取り、この値を式タップ密度 (g/m³) = 10 g / 容量 (m³) に挿入して計算して求めた値で示した。カサ密度 (g/m³) 及び吸油量は JIS K 5101 に記載の方法により測定した値で示した。樹脂膜表面の光沢は、デジタル光沢計 UGV-50（スガ試験機（株）製）を用い、入射角 20° で測定した値で示した。

【0022】尚、入射角が小さくなる程、樹脂成型体表面のより微妙な凹凸をも感知することができ、分散性の程度がより明確に判別できるので、光沢度の測定は、入射角 20° で行なった。

【0023】実施例 1～5

比較例 1～7；

実施例 1

湿式法により水溶液中から生成した吸油量 22 m³ / 100 g であって、圧縮度 5.5 を有する個数平均粒子径 0.22 μm の球状を呈したマグネタイト粒子粉末（磁化値 83.5 emu/g、保磁力 55 Oe）を被処理粒子粉末として用い、該被処理粒子粉末 10 Kg をシンプソン・ミックスマーラーである「サンドミル MPU V-2」（商品名：（株）松本铸造鉄工所製）に投入し

(4)

6

て、30 分間処理した。次いで、得られたサンドミルによる処理粒子粉末 10 Kg をエックサンプルミル KII-1（商品名：不二電機工業（株）製）に投入して処理した。得られたエックサンプルミルによる処理粒子粉末は吸油量 16.5 m³ / 100 g であって圧縮度 5.8 を有する個数平均粒子径 0.22 μm の球状を呈したマグネタイト粒子粉末（磁化値 83.1 emu/g、保磁力 55 Oe）であった。

【0024】上記の処理済球状磁性粒子粉末 15 g とあらかじめ 60°C で 8 時間乾燥したスチレンーアクリル樹脂ハイマー TB-9000（重量平均分子量：110000）（商品名：三洋化成（株）製）34 g 及び離型剤としてポリプロピレン樹脂ビスコール 550P（商品名：三洋化成（株）製）1 g とを表面温度 130°C の熱間ロールで 5 分間練り込み混練物を得た。得られた混練物を熱間プレスでシート状に加工し、シート状樹脂を作成した。このシート状樹脂の光沢度は、入射角 20° の場合 73.9% であった。尚、参考までに、上記スチレンーアクリル樹脂ハイマー TB-9000 に代えて高分子量のハイマー TB-1000（重量平均分子量：300000）を使用した場合の光沢度もあわせて示す。

【0025】実施例 2～5、比較例 1～7

被処理粒子粉末の種類、機械処理工程における機械の種類及び処理順序を種々変化した以外は、実施例 1 と同様にして処理済磁性粒子粉末を得た。この時の主要製造条件及び諸特性を表 1 に示す。

【0026】

【表 1】

(5)

8

実施例 及び 比較例	機器の種類	機器の種類	鉄を主成分とする磁性粒子粉末				制御遮蔽表面の光沢度	
			重量平均分子量 (μ m)	吸油量 (ml/100g)	圧縮度	磁化強度 (emu/g)	MFR-TB-9000 (分子量10000) 入射角20° (%)	MFR-TB-1000 (分子量30000) 入射角20° (%)
実施例1	サンドミル MP UV-2 日本精工工業所製	エックサンブルミル KII-1 不二電機工業所製	0.22	16.5	88	83.1	55	73.9
" 2	水溶液中で生成した磁性粒子粉末 [吸油量22.0ml/100g, 压縮度55 平均粒子径0.22 μ m, 磁化強度83.5emu/g, 磁束力55 Oe]	"	0.17	23.2	60	82.1	190	65.1
" 3	水溶液中で生成した磁性粒子粉末 [吸油量26.0ml/100g, 压縮度59 平均粒子径0.20 μ m, 磁化強度83.3emu/g, 磁束力55 Oe]	"	0.20	18.0	60	82.5	90	70.1
" 4	実施例1と同一の磁性粒子粉末	マルチミル MSF-15A (新東工業製)	0.22	17.5	61	82.9	54	72.1
" 5	"	ニードルミル P.J.H-200 日本精工工業所製	—	0.22	17.0	60	83.2	53
比較例1	実施例1と同一の磁性粒子粉末	エックサンブルミル (〃)	0.22	16.0	45	83.0	53	72.5
" 2	"	"	—	0.22	21.0	55	83.2	56
" 3	"	サンドミル (〃)	—	0.22	16.0	44	83.1	53
" 4	実施例2と同一の磁性粒子粉末	エックサンブルミル (〃)	0.17	23.0	51	82.1	129	57.1
" 5	"	"	—	0.17	31.0	64	82.2	198
" 6	"	サンドミル (〃)	—	0.17	22.0	50	81.9	190
" 7	実施例3と同一の磁性粒子粉末	"	—	0.20	18.2	47	83.0	88
							60.3	68.1

【0027】

【発明の効果】本発明に係る磁性粒子粉末は、吸油量24ml/100g以下であって、圧縮度56以上を有していることに起因して低分子量、殊に、重量平均分子量が150000以下の結合剤樹脂に混合すると優れた分散性を發揮することができるので、磁性トナー用磁性粒

子粉末として好適である。

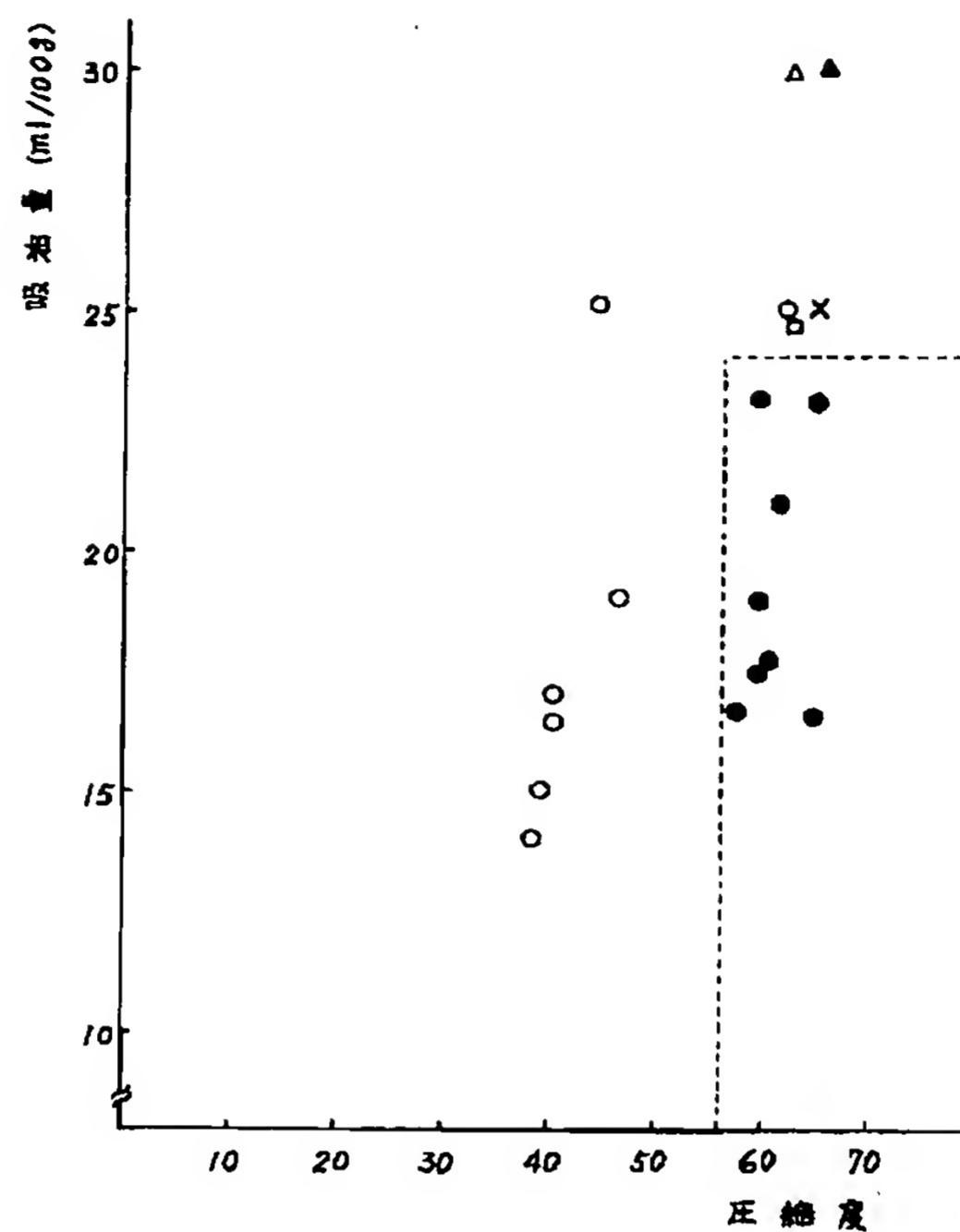
【0028】

【図面の簡単な説明】

【図1】磁性トナー用磁性粒子粉末の圧縮度と吸油量との関係をプロットしたものである。

(6)

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 藤井 泰彦

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 岡野 洋司

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内